

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161112

(P2002-161112A)

(43) 公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テ-マ-ト ² (参考)
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	4 F 0 7 1
220/14		220/14	4 J 1 0 0
220/18		220/18	
C 0 8 J 5/00	C E Y	C 0 8 J 5/00	C E Y
// C 0 8 L 33:04		C 0 8 L 33:04	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-361974(P2000-361974)

(22) 出願日 平成12年11月28日(2000.11.28)

(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鶴町1番地
(72) 発明者	浅田 健史 兵庫県姫路市網干区新在家1365-2-404
(72) 発明者	角本 智 兵庫県姫路市飾磨区今在家6丁目159-304
(72) 発明者	高橋 傑夫 兵庫県神戸市西区中野2丁目7-4
(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐熱性低吸湿性(メタ)アクリル系樹脂

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性が高くしかも優れた低吸湿性を示す新規な(メタ)アクリル系樹脂を得る。

【解決手段】 (メタ)アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体単位を全単量体単位の3重量%以上含む(メタ)アクリル系樹脂であって、前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体中のトランス体又はシス体の割合が50モル%を超える。前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体には(メタ)アクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル等が含まれる。前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体において、トランス体の割合が75モル%以上であってもよく、またシス体の割合が75モル%以上であってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体単位を全単量体単位の3重量%以上含む(メタ)アクリル系樹脂であって、前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体中のトランス体又はシス体の割合が50モル%を超える(メタ)アクリル系樹脂。

【請求項2】 (メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体が、(メタ)アクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシルである請求項1記載の(メタ)アクリル系樹脂。

【請求項3】 (メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体中のトランス体の割合が75モル%以上である請求項1又は2記載の(メタ)アクリル系樹脂。

【請求項4】 (メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体中のシス体の割合が75モル%以上である請求項1又は2記載の(メタ)アクリル系樹脂。

【請求項5】 (メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体単位3~80重量%、メタクリル酸メチル単量体単位20~97重量%、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物単量体単位0~30重量%からなる請求項1~4の何れかの項に記載の(メタ)アクリル系樹脂。

【請求項6】 請求項1~5の何れかの項に記載の(メタ)アクリル系樹脂からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な高耐熱性低吸湿性の(メタ)アクリル系樹脂及び該樹脂からなる成形品に関する。前記(メタ)アクリル系樹脂は、一般的な成形材料のほか、光記録用の情報材料、電子材料などとして有用である。

【0002】

【從来の技術】代表的な(メタ)アクリル系樹脂として知られるポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、優れた透明性を示し複屈折が小さいことから、一般的な成形材料としてだけでなく光記録用の情報材料としても使用されている。しかし、PMMAは吸水率が大きく、吸水に伴う寸法変化や反り等が発生するため、適用範囲が狭いという問題がある。そのため、より広範囲の光学用材料として使用できる吸湿性の改善された(メタ)アクリル系樹脂の開発が望まれている。

【0003】吸湿性を改善する目的で、メタクリル酸メチルと脂環式骨格を有するメタクリル酸エステルとを共重合させることが行われている。例えば、特開昭58-5318号公報及び特開平58-13652号公報には、メタクリル酸メチルとメタクリル酸シクロヘキシルとの共重合体が開示されている。しかし、このような共重合体は、吸湿性は改善されるものの、耐熱性が低下するためやはり用途が制限される。また、特開昭60-1

04110号公報には、メタクリル酸メチルにメタクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシルなどを共重合させた例が開示されている。しかし、こうして得られる共重合体は、低吸湿性は大幅に改善されるものの、耐熱性や成形加工性などの点では必ずしも十分に満足できるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、耐熱性が高くしかも優れた低吸湿性を示す新規な(メタ)アクリル系樹脂、及び該(メタ)アクリル系樹脂からなる成形体を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、優れた成形加工性及び低吸湿性を示す新規な(メタ)アクリル系樹脂、及び該(メタ)アクリル系樹脂からなる成形体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルを単量体成分として含む(メタ)アクリル系樹脂について詳細な検討を加

20えたところ、トランス体の(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルを重合して得られるポリマーと、シス体の(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルを重合して得られるポリマーとでは、ガラス転移点に明確な差が出ること、及び上記の2種の立体異性体(トランス体、シス体)を使い分けることで、低い吸水率を維持しながら、耐熱性や成形加工性を制御できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

【0007】すなわち、本発明は、(メタ)アクリル酸30トリメチルシクロヘキシル単量体単位を全単量体単位の3重量%以上含む(メタ)アクリル系樹脂であって、前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体中のトランス体又はシス体の割合が50モル%を超える(メタ)アクリル系樹脂を提供する。前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体には(メタ)アクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル等が含まれる。前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体において、トランス体の割合が75モル%以上であってもよく、またシス体の割合が75モル%以上であってもよい。

【0008】前記(メタ)アクリル系樹脂として、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体単位3~80重量%、メタクリル酸メチル単量体単位20~97重量%、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物単量体単位0~30重量%からなる(メタ)アクリル系樹脂などが挙げられる。

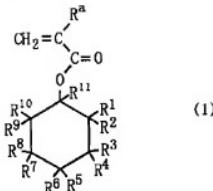
【0009】本発明は、また、上記の(メタ)アクリル系樹脂からなる成形品を提供する。なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」と総称する場合がある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の(メタ)アクリル系樹脂は、(i) (メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体単位を全単量体単位の3重量%以上、好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上含んでいる。(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体単位が全単量体単位の3重量%未満の場合には、耐熱性や低吸湿性の改善効果が見られない。

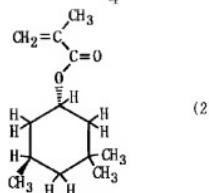
【0011】前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル単量体としては、下記式(1)

【化1】

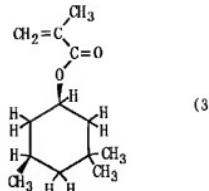


10

【化3】



20



(式中、R^a、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示し、R¹～R¹¹から選択された3つの基はメチル基である)で表される化合物であれば何れであってもよいが、特に、R³、R⁴及びR⁷がメチル基である(メタ)アクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシルが好ましい。

【0012】また、アクリル酸トリメチルシクロヘキシルを単量体成分として含む重合体とメタクリル酸トリメチルシクロヘキシルを単量体成分として含む重合体とを比較した場合、耐熱性の点では後者の方が優れている。従って、特に耐熱性が要求される用途には、前記式(1)で表される単量体のうち、R^aがメチル基であるメタクリル酸トリメチルシクロヘキシルがより好ましい。

【0013】本発明の(メタ)アクリル系樹脂では、(ii)前記(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルの立体異性体のうちトランス体又はシス体の割合が90モル%を超えており、すなわち何れか一方の異性体が過剰に存在している。

【0014】トランス体の(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルの代表的な例として、下記式(2)で表されるメタクリル酸トランス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルが挙げられる。また、シス体の(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルの代表的な例として、下記式(3)で表されるメタクリル酸シス-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルが挙げられる。

【化2】

【0015】トランス体を過剰量(好ましくは75モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、特に95モル%以上)含む(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルを重合にして得られる重合体(共重合体を含む)は、優れた低吸湿性を示すとともに、トランス体とシス体との等量混合物から得られる重合体と比較して、耐熱性が高い。そのため、このような重合体は、特に耐熱性が要求される材料に好適に使用できる。一方、シス体を過剰量(好ましくは75モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上、特に95モル%以上)含む(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルを重合にして得られる重合体(共重合体を含む)は、低吸湿性の点で優れているとともに、トランス体とシス体との等量混合物から得られる重合体と比較して、成形加工性に優れる。そのため、この重合体は特に高い成形加工性が要求される用途(材料)に有用である。

【0016】なお、従来、耐熱性を変化させる方法として、メタクリル酸メチルをコモノマーとして用い、その量を調整する方法が行われているが、この場合には、樹脂中の酸素原子含有量が増加するため、吸水率が増大してしまう。これに対し、本発明では、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルのトランス体とシス体は一般に同等の吸水率を有しながら耐熱温度や溶融粘度は異なるので、単量体として用いる(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルのトランス体とシス体との比率を適宜選択することにより、低吸水性を保持しつ樹脂の耐熱温度や成形性を制御することが可能となる。

【0017】トランス体又はシス体の含有率の高い(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルは、それぞれ

トランス体又はシス体の含有率の高い対応するトリメチルシクロヘキサノールと(メタ)アクリル酸またはその反応性誘導体(例えば、酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル等)とを、必要ならば適当な触媒を用い、慣用のエステル化反応(又はエステル交換反応)に付すことにより得ることができる。また、トランス体又はシス体の含有率の高い(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルは、トランス体とシス体の混合物から、晶析、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の分離精製手段により得ることもできる。

【0018】より具体的には、メタクリル酸シース-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルは、例えば、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルから選択されたメタクリル酸又はその誘導体と、シース-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールとを反応させることにより得ることができる。メタクリル酸又はその誘導体の使用量は、シース-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールに対して0, 9~5倍モル、好ましくは1~2倍モルである。触媒は適宜使用できる。例えば、反応成分としてメタクリル酸を用いる場合には酢酸媒を用いるのが好ましい。酸触媒としては、例えば、硫酸、p-トルエンスルホン酸等のプロトン酸が好ましい。反応成分としてメタクリル酸クロリドを用いるときは、脱塩化水素剤として塩基を用いるのが好ましい。塩基として、例えば、トリエチアルアミン等のトリアルキルアミン、ビリジン類などを使用できる。反応成分としてメタクリル酸メチルを用いるときは、エステル交換触媒を用いるのが好ましい。エステル交換触媒として、例えば、チタンブロキシド、チタンソイプロポキシド等の金属アルコキシド；ジチルズズオキシド等の金属オキシド類；酢酸亜鉛、酢酸鐵等の金属酢酸塩；亜鉛アセチルアセトナート、チタンオキシアセチルアセトナートなどの金属アセチルアセトナートなどが挙げられる。また、上記の各反応は、重合抑制剤を系内に添加して行うことができる。メタクリル酸トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルも上記メタクリル酸シース-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルと同様に製造できる。

【0019】本発明の(メタ)アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルの単独重合体であってもよいが、さらに機械的強度や耐熱性を向上させるため、他の重合性不飽和結合を有する化合物(エチレン性不飽和化合物など)を共重合させた共重合体であってもよい。

【0020】(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシルと共重合可能な单量体の例として、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチルアダマンチル等のメ

タクリル酸エステル(メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸と脂環式アルコールとのエステルなど)；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ジメチルアダマンチル等のアクリル酸エステル(アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸と脂環式アルコールとのエステルなど)；ステレン、 α -メチル

10ステレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物などが挙げられる。これらの单量体は1種又は2種以上使用できる。

【0021】これらの单量体の中でも、機械的強度向上のためには、メタクリル酸メチルを使用するのが好ましい。このような樹脂として、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル单量体単位3~80重量%(好ましくは10~78重量%、さらに好ましくは30~75重量%程度)、メタクリル酸メチル单量体単位20~97重量%(好ましくは22~90重量%、さらに好ましくは25は25~70重量%程度)、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物单量体単位0~30重量%(好ましくは0~25重量%、さらに好ましくは0~20重量%程度)からなる。(メタ)アクリル系樹脂が挙げられる。このような樹脂は、耐熱性、低吸水性及び機械的強度が何れも優れるという特徴を有する。

【0022】特に、前記他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物として、メタクリル酸ジメチルアダマンチルなどの(メタ)アクリル酸と脂環式アルコールとのエステルを用いると、低吸水性と機械的強度を実用的に十分なレベルに保持しつつ、耐熱性を著しく高めることが可能である。上記(メタ)アクリル酸と脂環式アルコールとのエステルの含有量は、全单量体単位に対して、例えば1~30重量%程度、好ましくは3~25重量%程度、さらに好ましくは5~20重量%程度である。

【0023】本発明の(メタ)アクリル系樹脂は、ラジカル重合、イオン重合、配位重合などの公知の重合方法により得ることができる。ラジカル重合は、開始剤の存在下で塊状重合、溶液重合、懸滴重合等の方法で行うことができるが、生産性を考慮すると塊状重合又は懸滴重合が好ましい。

【0024】前記開始剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンパーオキサイド、メチルシクロヘキサンパーオキサイド、ジエチルパーオキサイド-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン-1, 1-ビス(ヒーブルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(ヒーブルパーオキシ)、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒ

イドロバーオキサイド、ジ- τ -ブチルバーオキシジイソプロピルベンゼン、 τ -ブチルクミルバーオキサイド、 α 、 α' -ビス(τ -ブチルバーオキシ-m-イソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(τ -ブチルバーオキシ)ヘキサン-3等の有機過酸化物; アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル等のアゾ化合物; 過硫酸カリウムなどの水溶性開始剤; 過酸化物又は過硫酸塩と還元剤との組み合わせによるレドックス開始剤などを用いることができる。

【0025】開始剤の添加量は、樹脂の特性や品質等を損なわない範囲であれば特に限定されないが、单量体全量に対して0.001~1重量%程度の範囲で添加するのが好ましい。

【0026】また、重合する際、分子量を調節する目的で、通常使用される分子量調節剤、例えば、ブタンチオール、オクタンチオール、ドデカンチオール等のメルカプタン系化合物などを必要に応じて添加してもよい。

【0027】重合温度は、一般に30~200°Cの範囲であり、特に50~150°Cの範囲が好ましい。重合溶媒を用いる場合は、ベンゼン、トルエン、メチルエチルケトンなど通常用いられる溶媒を使用することができる。

【0028】本発明の(メタ)アクリル系樹脂を懸濁重合で製造する場合には、懸濁剤及び懸濁助剤が使用される。懸濁剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロースなどの水溶性高分子、リン酸カルシウム等の無機物質等が挙げられる。前記無機物質を懸濁剤として使用する場合には、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの界面活性剤を系内に添加するのが好ましい。

【0029】本発明の(メタ)アクリル系樹脂の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量[GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法; 標準ポリスチレン換算]で10000~1000000の範囲にあるものが好ましい。重量平均分子量が10000未満では、機械的強度や耐熱性が低下しやすく、1000000より大きいと成形性が低下しやすい。

【0030】本発明の(メタ)アクリル系樹脂は、単独で用いてもよく、他の樹脂と混合して用いてもよい。また、例えば、光学用樹脂として使用する場合には、必要に応じて、劣化防止、热安定性の向上、成形性的向上などのため、フェノール類、ホスファトイ類、チオエーテル類等の抗酸化剤、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、フタル酸エスチル、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩などの離型剤、滑剤、可塑剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤などの添加剤を添加してもよい。

【0031】本発明の(メタ)アクリル系樹脂は、例えば、押出成形、キャスト法、射出成形、圧縮成形などの

機用の成形法を用いることにより、本発明の樹脂の特性を活かした各種の有用な成形品を得ることができる。このような成形品として、例えば、光透過性押出板、光学成形品(光記録用情報材料等の光学素子基体)などが挙げられる。

【0032】

【発明の効果】本発明の(メタ)アクリル系樹脂及び成形体は、耐熱性及び/又は成形加工性が高くしかも優れた低吸湿性を示す。

10 【0033】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0034】製造例

室温で置換した10Lの搅拌翼付4つ口セパラブルガラスフラスコに、原料のシス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンオール1420g(10モル)、メタクリル酸1033g(12モル)、溶媒としてトルエン4500g、触媒としてp-トルエンスルホン酸1水和物50gを入れ、遠心下、8時間脱水反応を行った。反応終了後、反応混合液を10重量%水酸化ナトリウム水溶液及び水で順次洗浄した。有機層を分離し、濃縮して、目的のメタクリル酸シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシンを1790g得た。メタクリル酸シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシンのH-NMRスペクトルを図1に示す。同様にして、トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンオールとメタクリル酸からメタクリル酸トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシンを製造した。得られたメタクリル酸トランシス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシンのH-NMRスペクトルを図2に示す。前記式(1)におけるR¹¹に相当するプロトンのシグナルが、メタクリル酸シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシンでは4.95ppmに、メタクリル酸トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシンでは5.17ppmに観測される。各スペクトルには、一方のシグナルしか観測されず、高純度の目的物が得られていることが確認できた。

【0035】実施例1

容量10Lのステンレス製オートクレープ中に、メタクリル酸トランシス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシン(1-TMCHMA)を2.0kg、アゾビスイソブチロニトリルをモノマーに対して500ppm、ドデカンチオールをモノマーに対して2000ppm、蒸留水を4.0kg、第3リン酸カルシウムを蒸留水とモノマーの合計量に対して1.0重量%、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを蒸留水とモノマーの合計量に対して50ppm仕込んで混合し、フラスコ内を1時間室温で置換した後、70°Cで6時間重合を行った。さらに、120°Cに昇温して、5時間重合を続けた。得られた重合体を水洗、脱水し、減圧下60°Cで10時間乾燥して、

ビーズ状のポリマー粒子を得た。

【0036】実施例2

モノマーとして、*t*-TMCHMAに代えてメタクリル酸シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(*c*-TMCHMA)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0037】実施例3

モノマーとして、*t*-TMCHMA 1. 2 kg及びメタクリル酸メチル(MMA) 0. 8 kgを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0038】実施例4

モノマーとして、*t*-TMCHMA 0. 8 kg及びMMA 1. 2 kgを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0039】実施例5

モノマーとして、メタクリル酸シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(*c*-TMCHMA) 0. 8 kg及びMMA 1. 2 kgを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0040】実施例6

モノマーとして、*t*-TMCHMA 1. 0 kg、メタクリル酸ジメチルアグマニチル(DMAdMA) 0. 2 kg及びMMA 0. 8 kgを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0041】比較例1

モノマーとして、MMA 2. 0 kgを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0042】比較例2

モノマーとして、メタクリル酸シクロヘキシル(CHM A) 1. 2 kg及びMMA 0. 8 kgを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0043】比較例3

モノマーとして、*t*-TMCHMA 1. 0 kg及び*c*-TMCHMA 1. 0 kgを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ってビーズ状の重合体を得た。

【0044】評価試験

実施例及び比較例で得られた重合体を用いて、以下の物性を測定した。その結果を表1に示す。なお、ガラス転移温度(T_g :°C)は、示差走査熱量測定(DSC)により測定した。

【0045】(飽和吸水率)飽和吸水率(%)は、JIS K 7209に基づいて23°Cで測定した。

(曲げ強度)曲げ強度(MPa)は、ASTM-D7920に基づいて測定を行った。

(溶融粘度)溶融粘度(Pa·sec)は、240°C、100 sec⁻¹の条件で測定した。

【0046】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
成分単量体	t-TMCHMA /MMA	c-TMCHMA /MMA	t-TMCHMA /MMA	c-TMCHMA /MMA	t-TMCHMA /DMAdMA /MMA	MMA	CHIA /MMA	t-TMCHMA /c-TMCHMA	
成分組成 (重量%)	100	100	60/40	40/60	60/40	50/10/40	100	60/40	50/50
生成重合体 のTg(℃)	155.4	134.2	133.6	122.1	123.2	140.8	107.5	102.5	141.5
飽和吸水率(%)	0.30	0.29	0.48	0.67	0.45	0.37	1.6	0.77	0.30
曲げ強度(MPa)	1.5	1.8	4.2	7.8	4.8	4.0	12.0	4.5	1.6
溶離粘度 (Pa・sec)	1170	805	830	806	700	840	690	680	962

【0047】表1より明らかなように、メタクリル酸トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(c-TMCHMA)のホモポリマー(実施例1)は、比較例の重合体に比べてガラス転移温度が高く、しかも吸水率が極めて小さい。一方メタクリル酸シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(c-TMCHMA)のホモポリマー(実施例2)は、吸水率は実施例1の重合体と同等でありながら、溶離粘度が小さく、成形性に優れている。

【0048】また、メタクリル酸トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル(t-TMCHMA)やメタクリル酸ジメチルアグマンチル(DMAdMA)とメタクリル酸ジメチルアグマンチル(DMAdMA)を組み合わせることにより(実施例6)、ガラス転移温度をさほど低下させることなく、優れた低吸水性及び強度を示す重合体を得ることができる。

(8)

13

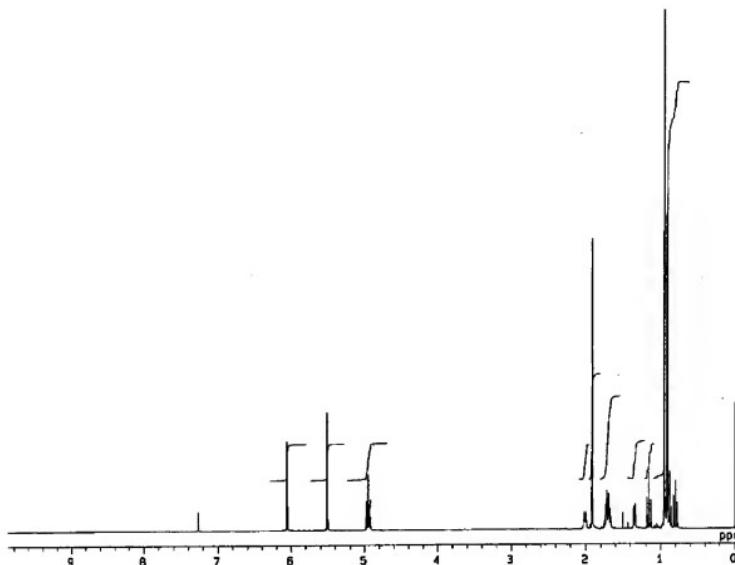
特開2002-161112

14

【図面の簡単な説明】

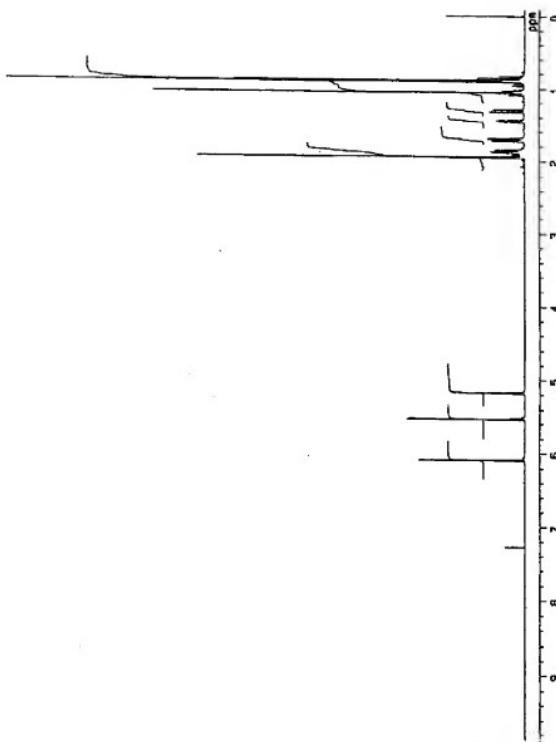
【図1】製造例で製造したメタクリル酸シス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルの¹H-NMRスペクトルである。

【図1】



【図2】製造例で製造したメタクリル酸トランス-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルの¹H-NMRスペクトルである。

【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA33 AA33X AH12 BA01
BB02 BB05 BB06 BC01
4J100 AL03Q AL04Q AL08P AL08Q
AL08R BC04P BC04Q BC08Q
BC09Q BC09R CA01 CA04
CA05 JA43

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (* * * *).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 20:38:33 JST 10/28/2008

Dictionary: Last updated 10/08/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Technical term

Application data and Transaction history

Application (1) (2000-361974) (12.11.28)

Applicant's or Attorney's Reference (P00DC063)

Kind of Application(01)

New Law

Publication (KOKAI) (2002-161112) (14.06.04)

Reference Date (12.11.28)

Internal Priority (0)

Examined Publication (KOKOKU)/Granted Patent () ()

Claim of Priority ()

Other Previous Applications

Trial/Appeal () () ()

Examiner () ()

Registration () ()

Number of Oppositions (0)

Number of Claims (6)

Application Fee(21,000)

Decision of Examined Publication (KOKOKU) (Date of Drafting) (Examiner)

Reference ()

Exceptions to Lack of Novelty (0)

Deposition of Microorganisms (0)

Antipollution Technology ()

Final Decision () (Date of Drafting) (Examiner)

Reconsideration by Examiner before Appeal ()

Transfer to Appeal ()

Public Order / Abstract(0)

(Dispatch of Final Decision) (Notice through Gazette)

Request to Examination(0-)

No Request(0)

Automatic Printout()

Final Disposal (A09) (20.02.26)

Preparation for Publication (1)

Accelerated Examination ()

Conversion of Application () ()

Appeal/Trial Decision () ()

Original Application() () ()

Kind()

Extension of Term ()

Date of Latest Action ()

Publication of Japanese Translation () ()

Submission of Translation ()

International Application()

Domestic Re-publication ()

International Publication ()

IPC for Unexamined Publication: C08F 20/18 FN

IPC for Assignment:

IPC for Examined Publication:

Title of Invention

High-heat-resistance low-moisture-absorption (meta) acrylic resin

Applicant(s)

Representative() kind(2) Code(000002901) Country/Prefecture(27)

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

* 3-4-5, Umeda, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka, 530-00 every day in TESHIO

Attorneys(s)

kind(1) Code(100101362)

GOTO, Yukihisa

Intermediate Actions

(A63) Request for a Patent 12.11.28 (21,000) C

(A300) The non-asked vote 20.02.05 ()

Derivative Application

Internal Priority (Previous Application)

Internal Priority (Subsequent Application)

[Translation done.]

ABSTRACT

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (* * * *)
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated. 20:39:22 JST 10/28/2008

Dictionary: Last updated 10/08/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Technical term

[Document Name] Abstract

[Abstract]

[A technical problem] A heat-resisting property obtains the new (meta) acrylic resin in which the low moisture absorption which was moreover highly excellent is shown.

[Means for Solution] (Meta) Acrylic resin is acrylic resin with which all the monomeric units include an acrylic acid (meta) bird methylecyclohexyl monomeric unit 3weight % or more (meta), and a rate the transformer object in the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylecyclohexyl monomer or cis- corporeal exceeds 50mol %. Acrylic acid 3 and 3, 5-bird methylecyclohexyl, etc. are contained in the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylecyclohexyl monomer (meta). In the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylecyclohexyl monomer, the rate of a transformer object may be more than 75 mol %, and a cis- corporeal rate may be more than 75 mol %.

[A selection figure] Nothing

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1] (Meta) Acrylic resin with which it is acrylic resin with which all the monomeric units include an acrylic acid bird methylecyclohexyl monomeric unit 3weight % or more (meta), and a rate the transformer object in the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylecyclohexyl monomer or cis- corporeal exceeds 50mol % (meta).

[Claim 2] (Meta) Acrylic resin according to claim 1 (meta) whose acrylic acid bird methylecyclohexyl monomers are acrylic acid (meta) 3 and 3 and 5-bird

methylcyclohexyl.

[Claim 3] (Meta) Acrylic resin according to claim 1 or 2 (meta) whose rate of the transformer object in an acrylic acid bird methylcyclohexyl monomer is more than 75 mol %.

[Claim 4] (Meta) Acrylic resin according to claim 1 or 2 (meta) whose rate of the cis-corporeal one in an acrylic acid bird methylcyclohexyl monomer is more than 75 mol %.

[Claim 5] (Meta) Claim 1 which consists of 3 to 80 weight % of acrylic acid bird methylcyclohexyl monomeric units, 20 to 97 weight % of methyl methacrylate monomeric units, and 0 to 30 weight % of other copolymerizable ethylene nature unsaturated compound monomeric units - acrylic (meta) resin given in which clause of four.

[Claim 6] Mold goods which become Claim 1 - which clause of five from acrylic (meta) resin of a description.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods which consist of new acrylic (meta) resin and this resin of high-heat-resistance low moisture absorption. The aforementioned (meta) acrylic resin is useful as the information material for optical record besides a common molding material, an electronic industry material, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymethyl methacrylate (PMMA) known as typical (meta) acrylic resin shows the outstanding transparency, and is used also as an information material for optical record not only as a common molding material from birefringence being small. However, water absorption of PMMA is large, and since a dimensional change, curvature, etc. accompanying water absorption occur, there is a problem that a scope is narrow. Therefore, improved development of acrylic (meta) resin of the hygroscopic property which can be used as a wide range charge of optical material is desired.

[0003] Carrying out copolymerization of methyl methacrylate and the methacrylic ester which has an alicyclic frame in order to improve a hygroscopic property is performed. For example, the copolymer of methyl methacrylate and cyclohexyl methacrylate is indicated by JP,S58-5318,A and JP,H58-13652,A. However, as for such a copolymer, although a hygroscopic property improves, since a heat-resistant property falls, a use is restricted too. Moreover, the example to which methyl methacrylate was made to carry out copolymerization of methacrylic acid 3 and 3, the 5-bird methylcyclohexyl, etc. is indicated by JP,S60-104110,A. However, the copolymer obtained in this way cannot necessarily satisfy low moisture absorption fully in respect of a heat-resistant property, fabrication nature, etc., although improved sharply.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] Therefore, the purpose of this invention has a heat-resistant property in offering the Plastic solid which consists of new (meta) acrylic resin in which the low moisture absorption which was moreover highly excellent is shown, and ** (meta) acrylic resin.

[0005] Other purposes of this invention are to offer the Plastic solid which consists of

new (meta) acrylic resin in which the outstanding fabrication nature and low moisture absorption are shown, and ** (meta) acrylic resin.

[0006]

[Means for solving problem] The place where this invention persons added an examination detailed about the acrylic resin which contains acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl as a monomer component (meta). The polymer obtained by polymerizing in acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl of a transformer object, [cis-corporeal acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl / the polymer obtained by polymerizing] It found out that a heat-resisting property and fabrication nature were controllable by that a clear difference comes out at a glass transition point, and using two sorts of above-mentioned stereoisomers (a transformer object, cis- corporeal) properly, maintaining low water absorption. This invention is completed based on these knowledge.

[0007] Namely, this invention is acrylic resin with which all the monomeric units include an acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl monomeric unit 3weight % or more (meta). A rate the transformer object in the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylcyclohexyl monomer or cis- corporeal offers acrylic resin exceeding 50mol % (meta). Acrylic acid 3 and 3, 5-bird methylcyclohexyl, etc. are contained in the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylcyclohexyl monomer (meta). In the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylcyclohexyl monomer, the rate of a transformer object may be more than 75 mol %, and a cis- corporeal rate may be more than 75 mol %.

[0008] As the aforementioned (meta) acrylic resin, 3 to 80 weight % of acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl monomeric units, The acrylic resin which consists of 20 to 97 weight % of methyl methacrylate monomeric units and 0 to 30 weight % of other copolymerizable ethylene nature unsaturated compound monomeric units (meta) is mentioned.

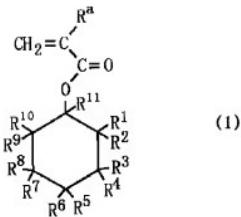
[0009] This invention offers the mold goods which consist of the above-mentioned acrylic (meta) resin again. In addition, on these Descriptions, it may name an "acrylic" and "methacrylic one" "an acrylic (meta)" generically.

[0010]

[Mode for carrying out the invention] acrylic (meta) resin of this invention -- (i) (meta) acrylic acid bird methylcyclohexyl monomeric unit -- 3weight % or more of all the monomeric units -- it contains 30weight % or more still more preferably 10weight % or more preferably. (Meta) When acrylic acid bird methylcyclohexyl monomeric units are less than 3weight % of all the monomeric units, neither a heat-resisting property nor a low moisture absorption improvement effect is seen.

[0011] As the aforementioned (meta) acrylic acid bird methylcyclohexyl monomer, it is the following type (1).

[Chemical formula 1]



([Ra, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, and R11] among a formula) three groups which showed the hydrogen atom or the methyl group and were chosen independently from R1-R10, respectively -- a methyl group -- it is -- [as long as it is the compound expressed, you may be any, but] The acrylic acid 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl R3, R4, and whose R7 are methyl groups (meta) are desirable in particular.

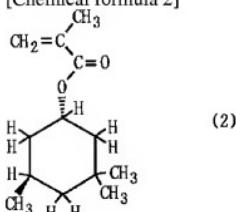
[0012] Moreover, when the polymer which contains acrylic acid bird methylcyclohexyl as a monomer component is compared with the polymer which contains methacrylic acid bird methylcyclohexyl as a monomer component, in respect of the heat-resisting property, the latter persons are excellent. Therefore, for the use as which especially a heat-resisting property is required, methacrylic acid bird methylcyclohexyl whose Ra is a methyl group among the monomers expressed with said formula (1) is more desirable.

[0013] By acrylic (meta) resin of this invention, the transformer object or cis- corporeal rate is over 50mol % among the stereoisomers of the (ii) aforementioned (meta) acrylic acid bird methylcyclohexyl, namely, one of isomers exists superfluously.

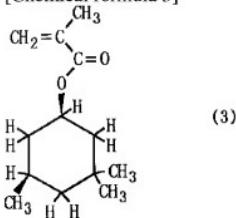
[0014] As a typical example of acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl of a transformer object, the methacrylic acid transformers 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl which are expressed with the following type (2) are mentioned.

Moreover, methacrylic acid ***- 3 and 3 expressed with the following type (3) and 5-bird methylcyclohexyl are mentioned as a typical example of cis- corporeal acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl.

[Chemical formula 2]



[Chemical formula 3]



[0015] a transformer object -- an excessive quantity (desirable -- more than 75 mol % -- further -- desirable -- more than 90 mol % --) especially -- more than 95 mol % -- as compared with the polymer obtained from a transformer object and cis- corporeal equivalent mixture, its heat-resisting property is high while the polymer (a copolymer is included) obtained by giving the acrylic acid bird methylcyclohexyl included (meta) to a polymerization shows the outstanding low moisture absorption. Therefore, such a polymer especially can be used conveniently for the material with which a heat-resisting property is demanded. on the other hand -- cis- corporeal one -- an excessive quantity (desirable -- more than 75 mol % -- further -- desirable -- more than 90 mol % --) especially -- more than 95 mol % -- the polymer (a copolymer is included) obtained by giving the acrylic acid bird methylcyclohexyl included (meta) to a polymerization is excellent in fabrication nature as compared with the polymer obtained from a transformer object and cis- corporeal equivalent mixture while it is excellent in respect of low moisture absorption. Therefore, this polymer is useful for the use (material) as which high fabrication nature is required especially.

[0016] In addition, in this case, although the method of adjusting that quantity is conventionally performed as a method of changing a heat-resisting property, using methyl methacrylate as a comonomer, since the oxygen atom content in resin increases, water absorption will increase. On the other hand, since heatproof temperature differs from melt viscosity in this invention while the transformer object and the cis- corporeal one of acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl generally have equivalent water absorption. By choosing suitably a ratio the transformer object of acrylic acid bird methylcyclohexyl used as a monomer (meta), and cis- corporeal, it becomes possible to control the heatproof temperature and moldability of resin, holding low absorptivity.

[0017] [acrylic acid bird methylcyclohexyl with a transformer object or cis- corporeal high (meta) content] Corresponding bird methyl cyclohexanol and acrylic acid (meta) with a transformer object or cis- corporeal, respectively high content, or its reactant derivative (For example, acid halide, acid anhydride, ester, etc.) If required, it can obtain by giving a conventional esterification reaction (or ester exchange reaction) using a suitable catalyst. Moreover, acrylic acid bird methylcyclohexyl with a transformer object or cis- corporeal high (meta) content can also be obtained from a transformer object and cis- corporeal mixture by separation refinement means, such as crystallization, distillation, and column chromatography.

[0018] More specifically [methacrylic acid ****- 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl]

For example, it can obtain by making the methacrylic acid chosen from an methacrylic acid chloride, methacrylic acid, and methyl methacrylate or its derivative, and ****- 3 and 3 and 5-bird methyl cyclohexanol react, the amount of methacrylic acid or its derivative used receives ****- 3 and 3 and 5-bird methyl cyclohexanol -- 0.9 - 5 time mol -- it is 1 - 2 double mole preferably. A catalyst can be used suitably. For example, when using methacrylic acid as a reaction component, it is desirable to use an acid catalyst. As an acid catalyst, proton acid, such as sulfuric acid and p-toluenesulfonic acid, is desirable, for example. When using an methacrylic acid chloride as a reaction component, it is desirable to use a base as a dehydrochlorination agent. As a base, trialkylamine, such as triethylamine, pyridines, etc. can be used, for example. When using methyl methacrylate as a reaction component, it is desirable to use an ester interchange catalyst. As an ester interchange catalyst, for example Metal oxide; zinc acetate, such as metal alkoxide; dibutyltin oxide, such as titanium butoxide and titanium isopropoxide, Metal acetate, such as iron acetate; metal acetylacetonato, such as zinc acetylacetonato and titanium oxy-acetylacetonato, etc. is mentioned. Moreover, each above-mentioned reaction can also be performed by adding polymerization inhibitor in a system. The methacrylic acid transformers 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl as well as above-mentioned methacrylic acid ****- 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl can be manufactured.

[0019] Although acrylic (meta) resin of this invention may be the homopolymer of acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl, in order that it may raise mechanical strength and a heat-resisting property further, You may be the copolymer to which copolymerization of the compounds (ethylene nature unsaturated compound etc.) which have other polymerization nature unsaturated bonds was carried out.

[0020] (Meta) as an example of acrylic acid bird methylcyclohexyl and a copolymerizable monomer For example, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic acid butyl, Methacrylic acid isobutyl, methacrylic acid 2-ethylhexyl, cyclohexyl methacrylate, Methacrylic acid norbornyl, methacrylic acid bornyl, methacrylic acid adamantlyl, methacrylic ester (alkyl methacrylate ester --), such as methacrylic acid dimethyl adamantlyl Ester of methacrylic acid and an alicyclic alcohol etc.; Methyl acrylate, Ethyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid norbornyl, acrylic acid bornyl, Acrylic ester, such as acrylic acid adamantlyl and acrylic acid dimethyl adamantlyl (acrylic acid alkyl ester, ester of acrylic acid and an alicyclic alcohol, etc.); aromatic vinyls, such as styrene, alpha-methyl styrene, and vinyltoluene, etc. are mentioned, these monomers -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0021] Also in these monomers, it is desirable for the improvement in mechanical strength to use methyl methacrylate. As such resin, they are 3 to 80 weight % ([preferably] ten to 78weight %) of acrylic acid (meta) bird methylcyclohexyl monomeric units. They are about 30 to 75 weight %, and 20 to 97 weight % ([preferably] 22 to 90weight %) of methyl methacrylate monomeric units still more preferably. The acrylic resin which consists of 0 to 30 weight % (preferably 0 to 25 weight %, still more preferably about 0 to 20 weight %) of still more desirable copolymerizable ethylene nature unsaturated compound monomeric units of about 25 to 70 weight % and others (meta) is mentioned. Such resin has the feature that each of heat-resisting properties, low absorptivity, and mechanical strength is excellent.

[0022] As a copolymerizable ethylene nature unsaturated compound besides the above

especially if ester of acrylic acid (meta), such as methacrylic acid dimethyl adamanthyl, and an alicyclic alcohol is used It is possible to raise a heat-resistant property remarkably, holding low absorptivity and mechanical strength on sufficient level practical. The content of ester of the above-mentioned (meta) acrylic acid and an alicyclic alcohol is about 5 to 20 weight % still more preferably about 3 to 25 weight % preferably about 1 to 30 weight % as opposed to all the monomeric units.

[0023] Acrylic (meta) resin of this invention can be obtained with well-known polymerization methods, such as a radical polymerization, ionic polymerization, and coordination polymerization. Although it can be performed by methods, such as block polymerization, solution polymerization, and suspension polymerization, under existence of an initiator, when productivity is taken into consideration, block polymerization or suspension polymerization of a radical polymerization is desirable.

[0024] It is not limited especially as said initiator, but For example, benzoyl peroxide, Lauroyl peroxide, cyclohexanon peroxide, 3 and 3, 5-bird methylcyclohexanone peroxide, Methylcyclohexanone peroxide, G tert-butyl peroxide 3 and 3, 5-trimethylcyclohexane, 1 and 1-bis(tert-butyl peroxide) cyclohexane, n-butyl 4, 4-screw (tert-butyl peroxide). Cumene hydronium peroxide, diisopropylbenzene peroxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, G t-butyl par oxydi isopropylbenzene, a t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide m-isopropylbenzene --) Organic peroxide of 2, the 5-dimethyl 2, and 5-di-tert-butyl peroxide hexyne 3 grade; Azobisisobutyronitril, azo compound [, such as azobis cyclohexanone 1-carbonitrile,]; -- water-soluble initiator [, such as potassium persulfate]; -- the redox initiator by the combination of peroxide or persulfate, and a reducing agent etc. can be used.

[0025] Especially if the loadings of an initiator is a range which does not spoil characteristics, quality, etc. of resin, it will not be limited, but it is desirable to add in about 0.001 to 1 weight % of the range to the monomer whole quantity.

[0026] Moreover, when polymerizing, you may add mercaptan system compounds, such as the molecular weight modifier usually used, for example, butane thiol, octane thiol, and dodecane thiol, etc. if needed in order to adjust molecular weight.

[0027] Generally the range of polymerization temperature is 30-200 degrees C, and its range of 50-150 degrees C is especially desirable. When using a polymerization solvent, solvents usually used, such as benzene, toluene, and methyl ethyl ketone, can be used.

[0028] When manufacturing acrylic (meta) resin of this invention by suspension polymerization, suspension and a suspension assistant are used. As suspension, mineral matter, such as water soluble polymers, such as polyvinyl alcohol and methyl cellulose, and calcium phosphate, etc. is mentioned, for example. When using said mineral matter as suspension, it is desirable to add surface active agents, such as sodium dodecylbenzenesulfonate and sodium thiosulfate, in a system.

[0029] Although the molecular weight in particular of acrylic (meta) resin of this invention is not limited, what is in the range of 10000-1 million with a weight average molecular weight [GPC (gel permeation chromatography) method; standard polystyrene conversion] is desirable. If mechanical strength and a heat-resistant property fall easily and a weight average molecular weight is larger than 1 million at less than 10000, moldability will fall easily.

[0030] Acrylic (meta) resin of this invention may be used independently, and it may mix with other resin and it may be used. moreover, for example, in using it as resin for optics

If needed A deterioration prevention, improvement in thermal stability, improvement in moldability, etc. sake, You may add additives, such as release agents, such as anti-oxidants, such as phenols, phosphite, and thioether, fatty alcohol, fatty acid ester, phthalic ester, a fluorochemical surfactant, and higher fatty acid metal salt, lubricant, a plasticizer, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, a flame retarder, and a colorant.

[0031] Acrylic (meta) resin of this invention can obtain various kinds of useful mold goods which harnessed the characteristics of resin of this invention, for example by using the molding method of common use, such as extrusion, the cast method, injection molding, and compression molding. As such mold goods, a light transmittance state extruded sheet, optical mold goods (optics bases, such as information material for optical record), etc. are mentioned, for example.

[0032]

[Effect of the Invention] Acrylic (meta) resin and the Plastic solid of this invention show the low moisture absorption in which a heat-resisting property and/or fabrication nature were moreover highly excellent.

[0033]

[Working example] This invention is not limited by these work examples although this invention is explained in detail below based on a work example.

[0034] [4 mouth / with churning wings / separable glass flask of 10L which carried out example nitrogen displacement of manufacture] Toluene 4500g was put in as ****- 3 and 3 of a raw material, 5-bird methyl cyclohexanol 1420g (10mol), 1033g (12mol) of methacrylic acid, and a solvent, 50g of p-toluenesulfonic acid 1 hydrates were put in as a catalyst, and dehydration was performed under flowing back for 8 hours. Aqueous sodium hydroxide and water washed reaction mixed liquor one by one 10weight % after the end of a reaction. The organic layer was separated and condensed and target methacrylic acid ****- 3 and 3 and 1790g of 5-bird methylcyclohexyl were obtained. 1 H-NMR spectrum of methacrylic acid ****- 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl is shown in drawing 1 . Similarly the methacrylic acid transformers 3 and 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl were manufactured from transformers 3 and 3, 5-bird methyl cyclohexanol, and methacrylic acid. The methacrylic acid transformers 3 and 3 and 1 H-NMR spectrum of 5-bird methylcyclohexyl which were obtained are shown in drawing 2 . The signal of the proton equivalent to R11 in said formula (1) is observed by 4.95 ppm by methacrylic acid ****- 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl, and is observed by 5.17 ppm by the methacrylic acid transformers 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl. Only one signal was observed by each spectrum but it has checked with it that the object of a high grade was obtained.

[0035] In the autoclave made from stainless steel of work-example 1 capacity 10L, the methacrylic acid transformers 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl (t-TMCHMA) 2.0kg, For azobisisobutyronitril 500 ppm and dodecane thiol to a monomer to a monomer 2000 ppm, After received 4.0kg in distilled water, having received the total quantity of distilled water and a monomer in tribasic calcium phosphate, having taught 50 ppm of sodium dodecybenzenesulfonate to the total quantity of distilled water and a monomer 1.0weight %, mixing and carrying out nitrogen displacement of the inside of a flask for 1 hour, the polymerization was performed at 70 degrees C for 6 hours. Furthermore, the rise in temperature was carried out to 120 degrees C, and the polymerization was continued for 5 hours. The obtained polymer was washed, and it dehydrated, it dried at 60 degrees C

under the reduced pressure for 10 hours, and the bead-like polymer particle was obtained.
[0036] Except having replaced with t-TMCHMA and having used methacrylic acid ****-3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl (c-TMCHMA) as work-example 2 monomer, the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0037] As work-example 3 monomer, except having used t-TMCHMA1.2kg and 0.8kg of methyl methacrylate (MMA), the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0038] As work-example 4 monomer, except having used t-TMCHMA0.8kg and MMA1.2kg, the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0039] As work-example 5 monomer, except having used methacrylic acid ****- 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl (c-TMCHMA) 0.8kg and MMA1.2kg, the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0040] As work-example 6 monomer, except having used t-TMCHMA1.0kg, methacrylic acid dimethyl adamantlyl (DMAdMA) 0.2kg, and MMA0.8kg, the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0041] As comparative example 1 monomer, except having used MMA2.0kg, the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0042] As comparative example 2 monomer, except having used 1.2kg of cyclohexyl methacrylate (CHMA), and MMA0.8kg, the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0043] As comparative example 3 monomer, except having used t-TMCHMA1.0kg and c-TMCHMA1.0kg, the same operation as a work example 1 was performed, and the bead-like polymer was obtained.

[0044] The following physical properties were measured using the polymer obtained by the evaluation test work example and the comparative example. The result is shown in Table 1. In addition, glass transition temperature (Tg:degree C) was measured by the differential scanning calorimetry (DSC).

[0045] (Saturation water absorption) Saturation water absorption (%) is JIS. K Based on 7209, it measured at 23 degrees C.

(Flexural strength) Flexural strength (MPa) measured based on ASTM-D790.

(Melt viscosity) Melt viscosity (Pa·sec) was measured on condition of 240 degrees C and 100sec-1.

[0046]

[Table 1]

表 1

	実施例 1 t-TMCHMA	実施例 2 c-TMCHMA	実施例 3 t-TMCHMA	実施例 4 c-TMCHMA	実施例 5 t-TMCHMA	実施例 6 c-TMCHMA	比較例 1 MMA /DMAc /MMA	比較例 2 CHMA /MMA /c-TMCHMA A	比較例 3 t-TMCHMA /c-TMCHMA A
成分単量体									
成分組成 (重量%)	100	100	60/40	40/60	60/40	50/10/40	100	60/40	50/50
生成重合体	155.4	134.2	133.6	122.1	123.2	140.8	107.5	102.6	141.5
⑦ Tg(℃)									
飽和吸水率(%)	0.30	0.29	0.48	0.67	0.45	0.37	1.8	0.77	0.30
曲げ強度(MPa)	15	18	42	78	48	40	120	45	16
溶融粘度 (Pa・sec)	1170	805	830	806	700	840	690	680	982

[0047] The homopolymer (work example 1) of the methacrylic acid transformers 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl (t-TMCHMA) has a high glass transition temperature compared with the polymer of a comparative example, and, moreover, its water absorption is very small so that more clearly than Table 1. On the other hand, though water absorption is equivalent to the polymer of a work example 1, the homopolymer (work example 2) of methacrylic acid ***- 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl (c-TMCHMA) has small melt viscosity, and it is excellent in moldability.

[0048] The methacrylic acid transformers 3 and 3, 5-bird methylcyclohexyl (t-TMCHMA), and methacrylic acid ***- 3 and 3 and 5-bird methylcyclohexyl (c-TMCHMA) by carrying out copolymerization to methyl methacrylate (MMA) Moreover, the (work examples 3-5), Improvement in hardness can be aimed at holding practically sufficient heat-resisting property and low absorptivity. By combining the methacrylic acid transformers 3 and 3, 5-bird methylcyclohexyl (t-TMCHMA), methyl methacrylate (MMA), and methacrylic acid dimethyl adamantly (DMAdMA), furthermore, the (work example 6), The polymer in which the outstanding low absorptivity and hardness are shown can be obtained without reducing glass transition temperature so much.

[Translation done.]